

補助事業番号 2018M-157  
補助事業名 平成30年度 鉄系化合物高性能熱電変換材料の開発 補助事業  
補助事業者名 東北大学金属材料研究所・准教授 岡本 範彦

## 1 研究の概要

本研究では、希少元素や毒性元素を含まず、安価かつ環境調和型元素のみから構成される鉄アルミニウム系化合物に着目し、300°C付近で作動する高性能熱電変換材料の開発を目指して以下の研究項目について調べた。

- (1) 2元系化合物の精密結晶構造解析
- (2) 2元系化合物単結晶の熱電変換特性
- (3) 第3元素添加による熱電変換特性

## 2 研究の目的と背景

持続可能社会の実現のために、自動車や工場から排出される廃熱エネルギーを回収・再利用することは非常に重要となっている。このような廃熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換発電技術は存在するものの、大規模化には至っていない。その理由として、既往の熱電変換材料が希少元素から成り非常に高価であることや、毒性元素を含むといったことが挙げられる。大規模な熱電変換発電を実現するには、安価かつ環境調和型元素から構成される高性能熱電変換材料が必要不可欠である。優れた熱電変換材料として、高い電気伝導率とゼーベック係数および低い熱伝導率といった特性が求められる。そこで着目したのは、図1に示したような1次元トンネル状骨格構造を有する鉄-アルミニウム系化合物である。クラスレートやスクッテルダイトなどの包摂化合物と類似して、Fe-Alから構成されるトンネル状骨格構造中にAl原子が内包された結晶構造を有しており、格子熱伝導率が低いと考えられる。実際、 $\eta$ -Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>多結晶材が低い格子熱伝導率(約1.5 W/m・K)を示すことが報告されている[Tobita, *et al.*, 2016]。 $\eta$ -Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>相は300°C程度の低温領域で内包Al原子の規則化に伴う構造変化が生じることがわかっているものの、その詳細は明らかではなかった。そこで、本研究ではまず $\eta$ -Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>相固溶領域のFe-rich組成の低温規則相( $\eta''$ )の精密結晶構造解析を行い、2元系単結晶の熱電特性と結晶構造の相関を明らかにした上で、第3元素添加による熱電特性向上を図ることを目的とした。

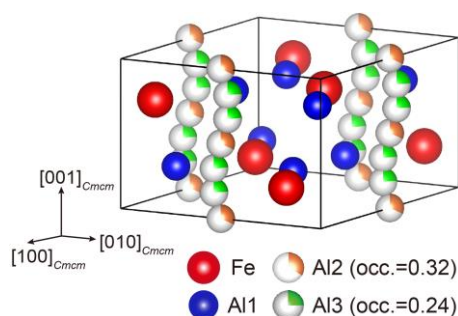


図1.  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>化合物の結晶構造.

## 3 研究内容 <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14686996.2019.1613174>

### (1) 2元系化合物の精密結晶構造解析

図2(a)(b)は高温領域から水冷したFe-Al2元系化合物( $\eta$ )の結晶構造モデルと原子分解能透過電子顕微鏡像である。一方、図2(c)は低温領域で等温保持したFe-Al2元系化合物( $\eta''$ )の原子分解能透過電子顕微鏡像である。図2(c)中オレンジ色丸印で囲んだ位置に明点が観察される。これはトンネル構造中の内包原子サイトが規則化していることを表している。さらにトンネル方向から原子分解能透過電子顕微鏡で観察したところ、図3

に示すように、内包原子サイトの一部がFe原子に占有されていることが明らかとなった。内包原子サイトの占有率や原子位置を精密に決定するために、放射光X線単結晶回折実験を行った結果、Fe-Al<sub>2</sub>元系化合物 ( $\eta$ ) のc軸長の15倍から19倍の長周期規則構造を有することがわかった [N. L. Okamoto et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 2019].  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>相固溶領域のAl-rich組成の低温規則相 ( $\eta'$ ) [N. L. Okamoto et al., *Acta Mater.*, 2017] と、Fe-rich組成の低温規則相 ( $\eta''$ ) は、図4に示すように内包原子サイトの規則配列の仕方に微妙な差があることに起因して、大きく異なる単位胞を有することを明らかにした。

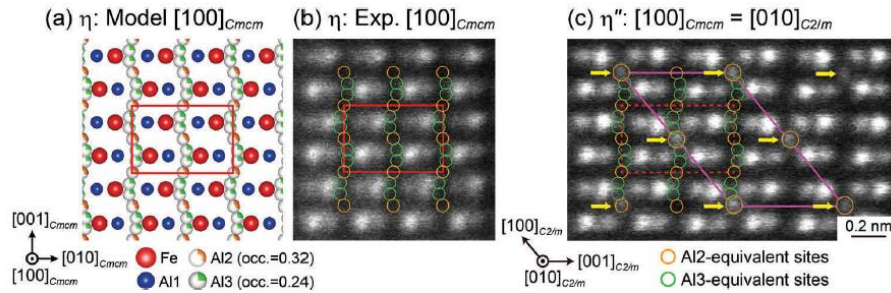


図2. Fe-Al<sub>2</sub>元系化合物 ( $\eta$ ) の (a) 結晶構造モデルと (b) 原子分解能透過電子顕微鏡像. (c) Fe-Al<sub>2</sub>元系化合物 ( $\eta''$ ) の原子分解能透過電子顕微鏡像.

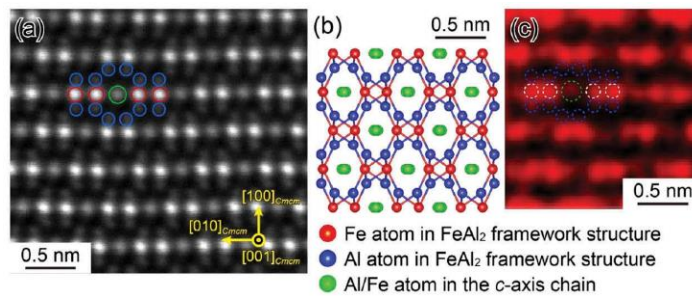


図3. Fe-Al<sub>2</sub>元系化合物 ( $\eta''$ ) のトンネル長手方向から観察した (a) 原子分解能透過電子顕微鏡像, (b) 原子構造モデル, および (c) エネルギー分散X線分光によるFe元素マッピング像.

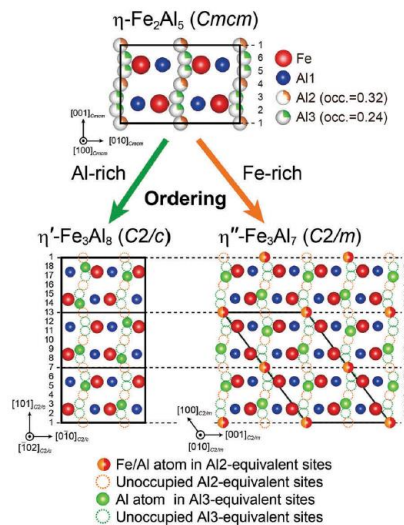


図4. Al-rich組成の低温規則相 ( $\eta'$ ) とFe-rich組成の低温規則相 ( $\eta''$ ) の構造モチーフ.

## (2) 二元系化合物単結晶の熱電変換特性

Fe-Al系状態図から考察して単結晶育成が可能な組成を選び、ブリッジマン法による単結晶育成を試みた。X線背面反射ラウエ法による結晶性評価を行ったところ、粗大な単結晶が得られたことを確認した。a軸およびc軸方向の電気伝導率は、温度上昇とともに減少し金属的な挙動を示す一方、b軸方向は高温領域で温度とともに増加した。b軸方向の電気伝導率が最も低く、50°Cにおいて約 $2.3 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ であった。一方、a軸およびc軸方向のゼーベック係数の絶対値はゼロに近く、b軸方向のみ $-60 \mu\text{V/K}$ 程度の値を示した。熱伝導率は、50°Cにおいて4.5—5.7 W/m/Kであり、3方位とも温度とともに増加した。ヴィーデマン・フランツ則(ローレンツ数 $L=2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ )を仮定して電気伝導率からキャリア熱伝導率を見積もり、全熱伝導率から差し引くことにより、格子熱伝導率を求めたところ、a軸方位が最も低く(1.5 W/m/K)、b軸方位が最も高かった(2.8 W/m/K) (a軸 < c軸 < b軸)。

## (3) 第3元素添加による熱電変換特性

単相試料が得られた5 at. %Ga置換材の電気伝導率は、温度上昇とともに単調に減少し、金属的な振る舞いを示し、二元系単結晶のいずれの結晶方位よりも低い値を示した。これは、多結晶粒界における電子散乱が主な原因であると考えられる。ゼーベック係数は、室温付近では正の値であるが、300°C付近で負に転じ、温度上昇とともに単調に絶対値が増加した。二元系単結晶のa軸方向とほぼ同等の温度依存性を示す。結果的に、電気的特性を表すパワーファクター $\alpha^2\sigma$  ( $\alpha$ :ゼーベック係数,  $\sigma$ :電気伝導率)は、約 $1 \times 10^{-5} \text{ W/mK}^2$ と極めて低い。Ga添加試料の熱伝導率を石英ガラスを標準試料として比較定常法により測定した。電気特性および熱伝導率より算出した無次元性能指数は、Ga無添加多結晶材で最大0.0025(400°C)であり、Ga添加材はそれよりもさらに低い値を示した。Ga添加試料の全熱伝導率は単結晶試料とほぼ同程度であるが、格子熱伝導率はいずれの方位よりも大きい。これは、Gaが当初予想していたようにトンネル内のAlを置換したのではなく、トンネル骨格構造(FeAl<sub>2</sub>)内のAl原子を置換した可能性がある。そこで、エックス線回折によりGaの占有挙動について調べた。Ga置換量の増加とともに最も低角側の回折ピーク強度が減少しており、内包Al原子がGaによって置換されたと仮定して計算した回折プロファイルと酷似している一方、骨格構造のAl原子がGaによって置換されたと仮定して計算した回折プロファイルとは一致しない。つまり、当初の予想通りGa原子は内包Al原子を置換していることを示している。内包Al原子をより重いGa原子で置換し局在振動モードのエネルギー準位が下がったと考えられるにもかかわらず、Ga添加多結晶がより高い格子熱伝導率を示した理由については今後解明すべき課題である。

## 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究成果の一部であるFe-Al化合物低温規則相の結晶構造に関する知見はオープンアクセスの国際学術誌論文を通して広く発信されている。今回第3元素Ga添加による特性向上は達成できなかったが、その基礎的知見を生かし今後高性能な熱電変換材料の開発に貢献できる可能性がある。

## 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまで熔融亜鉛めっき鋼板やアルミニウムめっき鋼板のめっき皮膜を構成するFe-Zn系およびFe-Al系化合物の結晶構造と力学特性の相関について研究を行ってきた。本研究は、そのめっき皮膜構成化合物の機能材料(熱電変換)としての可能性を探ったものであり、特異な結晶構造と格子熱伝導率の相関を明らかにすることができた。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

知材 (0件)

発表論文 (1報)

1. Crystal Structure of  $\eta''$ - $\text{Fe}_3\text{Al}_{7+x}$  Determined by Single-Crystal Synchrotron X-ray Diffraction Combined with Scanning Transmission Electron Microscopy  
Norihiko L. Okamoto, Masaya Higashi, and Haruyuki Inui  
*Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 20, No. 1, 543-556 (2019).  
<https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1613174> (オープンアクセス)

学会発表 (2件)

1.  $\eta$ - $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  相単結晶熱電特性の結晶方位依存性  
藤原 浩輔, 岡本 範彦, 市坪 哲  
日本金属学会第 164 回大会, 東京電機大学, 2019 年 3 月 21 日
2.  $\eta$ - $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  相単結晶熱電特性の結晶方位依存性  
藤原 浩輔, 岡本 範彦, 市坪 哲  
日本金属学会第 165 回大会, 岡山大学, 2019 年 9 月 13 日

7 補助事業に係る成果物

- (1) 補助事業により作成したもの  
無し
- (2) (1) 以外で当事業において作成したもの  
無し

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東北大学 (トウホクダイガク)

住 所: 〒980-8577

仙台市青葉区片平2-1-1 金属材料研究所2号館804室

担 当 者: 准教授・岡本 範彦 (オカモト ノリヒコ)

担 当 部 署: 金属材料研究所 (キンゾクザイリョウケンキュウジョ)

E - m a i l : [nlokamoto@tohoku.ac.jp](mailto:nlokamoto@tohoku.ac.jp)

URL (個人): <http://nlokamoto.web.fc2.com/>